



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Gisbert Wolfgang KÄFER

Application No.: **10/660521**

Filing Date: 12 September 2003

Title: METHOD FOR OPERATING A FLUE
GAS PURIFICATION PLANT

Art Unit: [to be assigned]

Examiner: [to be assigned]

Atty. Docket: 003-081

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner For Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed to the following priority document(s),
filed in a foreign country within one (1) year prior to the filing of the above-referenced United
States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No.	Filing Date
DE	102 42 776.3	14 September 2002

A certified copy of each listed priority document is submitted herewith. Prompt
acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Date: 5 NOV. 2003

Adam J. Cermak
Reg. No. 40,391

U.S. P.T.O. Customer Number 36844
Law Office of Adam J. Cermak
P.O. Box 7518
Alexandria, VA 22307

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/660,521



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 42 776.3

Anmeldetag: 14. September 2002

Anmelder/Inhaber: ALSTOM (Switzerland) Ltd., Baden/CH

Bezeichnung: Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage

IPC: B 01 D 53/86

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trademark Office.

10/660,521

5

10

BESCHREIBUNG

15

VERFAHREN ZUM BETRIEB EINER ABGASREINIGUNGSANLAGE

TECHNISCHES GEBIET

20

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Abgasreinigungstechnik. Sie betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

25

STAND DER TECHNIK

30

Unter dem Markennamen SCONOx ist ein relativ neuer Prozess zur Reduktion von NOx-Emissionen in Verbrennungsabgasen von Gasturbinen, Dieselmotoren und dgl. bekannt. Auf einem SCONOx-Absorber wird NOx als Kaliumnitrit und Kaliumnitrat abgelagert (siehe dazu die US-A-5,953,911 und den Artikel von L. Czarnecki et al., SCONOx – Ammonia Free NOx Removal Technology For Gas Turbi-

nes, Proc. of 2000 Int. Joint Power Generation Conf., Miami Beach, Florida, July 23-26, 2000).

Da der SCONOx-Absorber leicht durch SO₂ im Abgas deaktiviert werden kann, ist ihm ein anderer Absorber, ein sogenannter SCOSOx-Absorber vorgeschaltet, der SO₂ aus dem Abgas absorbiert und so den SCONOx-Absorber schützt. Die in beiden Absorbern auftretenden chemischen Reaktionen sind in dem o.g. Artikel von L. Czarnecki eingehend beschrieben.

Sobald die Ablagerungsfähigkeit zumindest eines der Absorbertypen erschöpft ist (typischerweise nach etwa 20 Minuten), müssen die Absorber regeneriert werden.

Dies wird dadurch erreicht, dass die Gesamtheit der Absorber in einzelne Kammern unterteilt ist, die einzeln durch umschaltbare Klappen vom Abgasstrom abgetrennt werden können. Zur Regeneration werden jeweils ausgewählte Kammern von Abgasstrom abgetrennt, während die anderen Kammern im Abgasstrom verbleiben. Durch die abgetrennten Kammern wird dann ein Regenerationsgas, das aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen, z. B. Erdgas, und einem sauerstofffreien Trägergas (üblicherweise Dampf) besteht, geschickt, um sowohl die NOx-Absorber als auch die SO₂-Absorber der jeweiligen Kammer zu regenerieren. Da sich jedoch die beiden unterschiedlichen Absorbertypen während der Regeneration unterschiedlich verhalten, werden sie separat regeneriert. Ermöglicht wird dies durch eine Anordnung von Zu- und Ableitungen und Ventilen für die Regeneration wie sie beispielhaft in der einzigen Figur wiedergegeben ist.

Die Figur zeigt eine Absorberkammer 11 einer Abgasreinigungsanlage 10, durch die zur Reinigung Abgas aus einem Verbrennungsprozess geschickt wird. Von links strömt das ungereinigte Abgas 25 in die Kammer 11 ein. Nach rechts tritt das gereinigte Abgas 26 aus der Kammer 11 wieder aus. Die Kammer 11 kann durch zwei Klappen 12 und 13, die am Eingang und Ausgang angeordnet sind, zu Regenerationszwecken vom Abgasstrom getrennt werden. In der Figur sind die Klappen 12, 13 gerade geschlossen.

In der Kammer 11 sind in Strömungsrichtung im Abstand hintereinander ein erster Absorber 14 (SCOSOx) zur Absorption von SO₂ und ein zweiter Absorber 15 (SCONOx) zur Absorption von NOx angeordnet. In den Zwischenraum zwischen erstem und zweitem Absorber 14 bzw. 15 mündet eine Zuleitung 26 für das Regenerationsgas mit einem ersten Ventil 17 (Einlassventil). In Strömungsrichtung vor dem ersten Absorber 14 und hinter dem zweiten Absorber 15 ist jeweils eine Ableitung 21 bzw. 24 angeschlossen, in die ein zweites und drittes Ventil 16 bzw. 19 (Auslassventil) eingefügt ist. Innerhalb einer Regenerationsphase wird das erste Ventil (Einlassventil) 17 geöffnet, so dass Regenerationsgas einströmen kann. Die beiden anderen Ventile (Auslassventile) 16 und 19 werden nacheinander geöffnet, so dass die zugehörigen Absorber 14 bzw. 15 nacheinander regeneriert werden. Üblicherweise wird zuerst der SO₂-Absorber 14 regeneriert (Ventil 16 offen; Ventil 19 geschlossen). Das Regenerationsgas in der Zuleitung 27 wird mittels eines Reformers 20 aus Dampf 23 und über ein Ventil 18 zugegebenem Methan-haltigem Erdgas erzeugt.

In der Abgasreinigungsanlage 10 sind typischerweise etwa zehn Kammern 11 der in der Figur dargestellten Art parallel geschaltet, von denen sich zwei zu jedem Zeitpunkt in der Regenerationsphase befinden. Mit einer Regenerationszeit von 5 Minuten pro Einzelregeneration werden insgesamt 25 Minuten benötigt, um jede der Kammern 11 einmal zu regenerieren (=25 Minuten Zykluszeit).

Gegenwärtig werden sowohl die SCOSOx- als auch die SCONOx-Absorber bzw. –Katalysatoren während jedes Regenerationszyklus regeneriert. Während der Regeneration des SCOSOx-Absorbers muss zunächst aller Sauerstoff, der auf der katalytischen Oberfläche des Absorbers absorbiert ist, durch das Regenerationsgas verbraucht werden, bevor die bei der Regeneration ablaufende Freigabe des absorbierten SO₂ beginnt. Dieser vorgängige Sauerstoffabbau benötigt einige Zeit und verbraucht eine erhebliche Menge Wasserstoff. Daher werden typischerweise etwa 70% der gesamten Regenerationszeit von 5 Minuten für die Regeneration des SCOSOx-Absorbers 14 aufgewandt. Damit für die verbleibenden 30% der

Regenerationszeit genügend Wasserstoff für die Regeneration des SCONOx-Absorbers 15 zur Verfügung steht, wird eine verhältnismässig hohe Wasserstoffkonzentration im Regenerationsgas benötigt. Eine hohe Wasserstoffkonzentration wirft Sicherheitsfragen auf und kann nur dadurch bereitgestellt werden, dass der Reformer 20, der für die Erzeugung von Wasserstoff aus dem Erdgas zuständig ist, auf einem ziemlich hohen Temperaturniveau arbeitet. Jede Erhöhung der Betriebstemperatur des Reformers 20 ist jedoch mit einem erheblichen Anstieg der Betriebskosten verbunden, da die Temperatur des Regenerationsgases insgesamt erhöht werden muss.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Betrieb einer SCONOx-Abgasreinigungsanlage anzugeben, welches sich durch eine verbesserte Sicherheit und reduzierte Betriebskosten auszeichnet.

Die Aufgabe wird durch die Gesamtheit der Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Der Kern der Erfindung besteht darin, für die Regeneration der zweiten Absorber (SCOSOx-Absorber) mehr Zeit zur Verfügung zu stellen, ohne die Regeneration der ersten Absorber zu beeinträchtigen.

Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, dass innerhalb des Regenerationszyklus jeder Absorberkammer eine Regenerationszeit zugeordnet ist, dass zur vollständigen Regeneration einer Absorberkammer in der Regenerationszeit zunächst in einem ersten Zeitabschnitt der zweite Absorber und in einem darauffolgenden zweiten Zeitabschnitt der erste Absorber regeneriert werden, und dass der erste Zeitabschnitt wenigstens etwa 5 Minuten beträgt. Der zweite Zeitabschnitt beträgt dabei vorzugsweise wenigstens etwa 3 Minuten. Durch die Verlängerung der Regenerationszeit für den zweiten Absorber und der Regenerationszeit insgesamt ist eine ausreichend Regeneration beider Absorber sichergestellt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn gemäss einer anderen Ausgestaltung der Erfindung die ersten und zweiten Absorber unabhängig voneinander regeneriert werden, wobei insbesondere die ersten Absorber der Absorberkammern in einem ersten Regenerationszyklus und die zweiten Absorber der Absorberkammern in einem zweiten Regenerationszyklus regeneriert werden, und der zweite Regenerationszyklus wesentlich länger dauert als der erste Regenerationszyklus. Hierdurch kann eine niedrigere Wasserstoffkonzentration im Regenerationsgas ohne Einbussen Regenerationsqualität toleriert werden. Dadurch können Sicherheitsbedenken entschärft und eine niedrigere Betriebstemperatur des Reformers gewählt werden. Weiterhin wird das Risiko der SCONOx-Desaktivierung deutlich reduziert, weil die SCOSOx-Regeneration weniger häufig durchgeführt wird. Schliesslich wird weniger Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffe, z. B. Erdgas, für die Reduktion der Absorber am Anfang jedes Regenerationszyklus verschwendet.

Weitere Ausführungsformen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

KURZE ERLÄUTERUNG DER FIGUREN

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit der Zeichnung näher erläutert werden. Die einzige Figur zeigt den beispielhaften Aufbau einer einzelnen Kammer mit SCONOx- und SCOSOx-Absorbern und Regenerationseinrichtungen aus einer Abgasreinigungsanlage, wie sie zur Verwirklichung der Erfindung eingesetzt werden kann.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Gemäss der Erfindung wird insbesondere vorgeschlagen, den SCOSOx-Katalysator des SCOSOx-Absorbers 14 wesentlich weniger häufig, nämlich nur einmal alle 2 bis 24 Stunden zu regenerieren, und zwar abhängig vom Schwefelgehalt im

verbrannten Brennstoff, und die übrige Regenerationszeit ausschliesslich zur Regeneration des SCONOx-Absorbers 15 zu verwenden. Man kann abschätzen, dass bei Gasbefeuerung die Kapazität des SO₂-Absorbers für einen durchgehenden Betrieb von wenigstens 48 Stunden ausreicht.

5

Mit der bevorzugten weniger häufigen Regeneration des SCOSOx-Absorbers 15 ergeben sich verschiedene wichtige Vorteile:

a. Da nahezu die gesamte Regenerationszeit auf die Regeneration des SCONOx-Absorbers 15 verwandt werden kann, kann eine niedrigere Wasserdampfkonzentration im Regenerationsgas ohne Einbussen Regenerationsqualität toleriert werden. Dadurch können Sicherheitsbedenken entschärft und eine niedrigere Betriebstemperatur des Reformers 20 gewählt werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil des vorgeschlagenen Betriebsverfahrens, zumal es nach wie vor Diskussionen und Unsicherheiten wegen der notwendigen Betriebstemperatur des Reformers 20 gibt. Beim vorgeschlagenen Betriebsmodus sollte eine Dampftemperatur von 300 bis 350°C ausreichend sein.

10

15

b. Selbst nach 70% der Gesamtregenerationszeit von typischerweise 5 Minuten ist die Regeneration des SCOSOx-Absorbers 14 nicht abgeschlossen. Das bedeutet, dass noch immer eine erhebliche Konzentration an bei der Regeneration freigesetztem SO₂ in der Kammer 11 vorliegt, wenn das System auf die Regeneration des SCONOx-Absorbers 15 umgeschaltet wird (Schliessen des Ventils 16; Öffnen des Ventils 19). Es besteht die Gefahr, dass ein Teil des SO₂ durch Diffusion oder Turbulenzen beim Einblasen des Regenerationsgases in den SCONOx-Absorber 15 eintritt. Es kann sogar durch das Abgas in den SCONOx-Absorber 15 gespült werden, wenn die Klappen 12, 13 am Ende des Regenerationsprozesses geöffnet werden. Auf diese Weise verursacht jede SCOSOx-Regeneration potentiell eine gewisse Desaktivierung des SCONOx-Katalysators. Das Risiko der SCONOx-Desaktivierung durch den geschilderten Mechanismus wird beim vorgeschlagenen Betriebsmodus

20

25

30

deutlich reduziert, weil die SCOSOx-Regeneration weniger häufig durchgeführt wird.

- c. Der Verbrauch an Kohlenwasserstoffen für die Regeneration wird reduziert, weil über die meiste Zeit nur der SCONOx-Katalysator regeneriert wird. Es wird daher weniger Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffe für die Reduktion der Absorber am Anfang jedes Regenerationszyklus verschwendet.

Das vorgeschlagene Betriebsverfahren kann auf alle SCONOx-Anlagen angewendet werden, in denen Abgas mit einem Gehalt von weniger als ca. 2 ppm SO₂ behandelt wird. Das bedeutet, dass es bei Gasturbinen eingesetzt werden kann, die mit Erdgas mit einem schwefelarmen Erdöldestillate betrieben werden.

Da Propan und andere höhere Kohlenwasserstoffe leichter in Wasserstoff umgesetzt werden können als Methan (Hauptbestandteil von Erdgas), stellt dies je nach örtlicher Verfügbarkeit eine Alternative zu Erdgas dar. Es ist sogar denkbar, höhere Kohlenwasserstoffe ohne vorherige Umwandlung in Wasserstoff direkt für die Regeneration zu verwenden.

Es ist dabei ratsam, die SCOSOx-Regeneration über wenigstens 5 Minuten durchzuführen, um eine ausreichende Regeneration des Absorbers sicherzustellen. Die SCONOx-Regeneration sollte daher entweder während der SCOSOx-Regeneration vollständig vermieden werden, oder die gesamte Regenerationszeit für beide Absorber sollte auf z.B. 8 Minuten verlängert werden, um einige Zeit für die SCONOx-Regeneration übrig zu lassen. Da jedoch die SCONOx-Regeneration während der gelegentlichen SCOSOx-Regeneration beeinträchtigt ist, egal wie die SCOSOx-Regeneration zeitlich gelegt wird, kann es notwendig und vorteilhaft sein, die SCOSOx-Regeneration über einen längeren Zeitraum zu verteilen, um übermäßige NOx-Werte im Kamin zu vermeiden. Es kann daher besser sein, statt alle SO₂-Absorber während eines Zyklus zu regenerieren, in jedem Zyklus nur die SO₂-Absorber einer Kammer zu regenerieren. Das bedeutet, dass (bei 10 Kammern) nach 10 Zyklen entsprechend typischerweise 250 Minuten alle SO₂-Absorber einmal regeneriert worden sind.

BEZUGSZEICHENLISTE

	10	Abgasreinigungsanlage
	11	Absorberkammer
5	12,13	Klappe
	14	Absorber (SCOSOx)
	15	Absorber (SCONOx)
	16,...,19	Ventil
	20	Reformer
10	21,24	Ableitung (Regeneration)
	22	Erdgas (NG)
	23	Dampf
	25	Abgas (ungereinigt)
	26	Abgas (gereinigt)
15	27	Zuleitung (Regeneration)

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Betrieb einer mehrere parallele Absorberkammern (11) umfassenden Abgasreinigungsanlage (10), bei welcher in jeder Absorberkammer (11) in einem ersten Absorber (15) nach dem SCONOx-Prinzip CO und NO gleichzeitig mittels eines Katalysators oxidiert werden und das entstehende NO₂ auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, bei welcher weiterhin in einem dem ersten Absorber (15) vorgeschalteten zweiten Absorber (14) nach dem SCOSOx-Prinzip SO₂ mittels eines Katalysators oxidiert und das entstehende SO₃ auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, bei welchem Verfahren in regelmässig wiederkehrenden, alle Absorberkammern (11) umfassenden Regenerationszyklen die Absorberkammern (11) nacheinander mittels eines Wasserstoff und/oder wasserstoffhaltige Verbindungen enthaltenden Regenerationsgases regeneriert werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Regenerationszeit der zweiten Absorber (14) innerhalb des Regenerationszyklus jeweils so lang gewählt wird, dass eine ausreichende Regeneration der zweiten Absorber (14) sichergestellt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass innerhalb des Regenerationszyklus jeder Absorberkammer (11) eine Regenerationszeit zugeordnet ist, dass zur vollständigen Regeneration einer Absorberkammer (11) in der Regenerationszeit zunächst in einem ersten Zeitabschnitt der zweite Absorber (14) und in einem darauffolgenden zweiten Zeitabschnitt der erste Absorber (15) regeneriert werden, und dass der erste Zeitabschnitt wenigstens etwa 5 Minuten beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Zeitabschnitt wenigstens etwa 3 Minuten beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten und zweiten Absorber (14, 15) unabhängig voneinander regeneriert werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die ersten Absorber (15) der Absorberkammern (11) in einem ersten Regenerationszyklus und die zweiten Absorber (14) der Absorberkammern (11) in einem zweiten Regenerationszyklus regeneriert werden, und dass der zweite Regenerationszyklus wesentlich länger dauert als der erste Regenerationszyklus.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in jedem ersten Regenerationszyklus jeweils nur der zweite Absorber (14) einer Absorberkammer (11) regeneriert wird.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei einem Verfahren zum Betrieb einer mehrere parallele Absorberkammern (11) umfassenden Abgasreinigungsanlage (10), bei welcher in jeder Absorberkammer (11) in einem ersten Absorber (15) nach dem SCONOx-Prinzip CO und NO gleichzeitig mittels eines Katalysators oxidiert werden und das entstehende NO₂ auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, und bei welcher weiterhin in einem dem ersten Absorber (15) vorgeschalteten zweiten Absorber (14) nach dem SCO-SOx-Prinzip SO₂ mittels eines Katalysators oxidiert und das entstehende SO₃ auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, wird in regelmässig wiederkehrenden, alle Absorberkammern (11) umfassenden Regenerationszyklen die Absorberkammern (11) nacheinander mittels eines Wasserstoff und/oder wasserstoffhaltige Verbindungen enthaltenden Regenerationsgases regeneriert.

Bei einem solchen Verfahren werden eine verbesserte Sicherheit und reduzierte Betriebskosten dadurch erreicht, dass die Regenerationszeit der zweiten Absorber (14) innerhalb des Regenerationszyklus jeweils so lang gewählt wird, dass eine ausreichende Regeneration der zweiten Absorber (14) sichergestellt ist.

(Figur)

